

THÈSE

présentée

à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Claire LEVAYER - CAUQUAIS

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de NANTES

PREPARATION ET STRUCTURE D'OXY ET THIO
HALOGENURES DE VANADIUM III

Soutenue le 1971 devant la Commission d'Examen:

M. LOSSOUARN

Président

M. ROUXEL

M. TOURNOUX

} *Examineurs*

THÈSE

présentée

à l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes

par

Claire LEVAYER - CAUQUAIS

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de NANTES

—

PREPARATION ET STRUCTURE D'OXY ET THIO
HALOGENURES DE VANADIUM III

—

Soutenue le

devant la Commission d'Examen :

M. LOSSOUARN

Président

M. ROUXEL

M. TOURNOUX

} *Examineurs*

11 JUL 1964



Ce travail a été effectué au laboratoire de
CHIMIE MINERALE A de la FACULTE des SCIENCES de NANTES.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à
Monsieur le Professeur ROUXEL pour les conseils qu'il nous
a prodigués et l'attention qu'il n'a jamais cessé de porter
à notre travail.

Monsieur le Professeur LOSSOUARN a bien voulu
nous faire l'honneur de présider notre jury de thèse. Nous le
prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse
reconnaissance.

Nos remerciements vont également à Monsieur le
Professeur TOURNOUX pour sa participation à notre jury de thèse.

Que mes camarades du laboratoire et plus particu-
lièrement Messieurs DANOT et SPIESSER soient remerciés pour leur
amicale collaboration.

SOMMAIRE

	Pages :
INTRODUCTION	2
CHAPITRE I - Préparation de l'oxychlorure VOCl	4
1 - méthode antérieure	
2 - Mise en oeuvre d'un autre procédé	
3 - Dégradation thermique	
CHAPITRE II - Caractérisation de la maille élémentaire de VOCl	9
1 - Spectre Debye-Scherrer de l'oxychlorure VOCl	
2 - Recherche du système cristallin	
CHAPITRE III - Etude de la structure de VOCl	12
1 - Recherche des règles d'extinctions systématiques	
2 - Nombre de motifs par maille élémentaire	
3 - Détermination des coordonnées atomiques réduites	
4 - Description de la structure	
CHAPITRE IV - Obtention d'un oxybromure VOBr	32
1 - Préparation de VBr_3 anhydre	
2 - Elaboration de VOBr	
3 - Caractérisation cristallographique de VOBr	
4 - Structure de VOBr	
5 - Comparaison VOBr - VOCl	
CHAPITRE V - Essai de préparation d'un oxyiodure VOI	39
CHAPITRE VI - Les thiohalogénures de vanadium VSBr et VSI	43
1 - Tentatives d'obtention de VSCl	
2 - Obtention de VSBr et VSI	
CHAPITRE VII - Recherches structurales sur les thiohalogénures VSBr et VSI	52
CONCLUSION	56

INTRODUCTION

Des oxyhalogénures de formule générale MOX sont connus pour la plupart des éléments métalliques. Ces dérivés peuvent être classés de façon simple en se référant à leur type structural. L'agencement des atomes dans la maille est en effet fonction de la grosseur relative du métal et de l'halogène et il en résulte qu'en fonction de la coordinence exercée par l'atome métallique, on pourra distinguer entre :

- Oxyhalogénures à coordinence 8 comme $LaOF$ de ZACHARIASEN (1)
- Oxyhalogénures à coordinence 6 comme $FeOCl$ de GOLDSTAUB (2)
- Oxyhalogénures à coordinence 4 dont le type est $GaOCl$ de HARDY (3)

Il convient de remarquer toutefois que la plupart des travaux concernant les oxyhalogénures ont porté sur des phases oxychlorées. Le vanadium ne fait pas exception à cette remarque puisque le seul oxyhalogénure du degré III cité est l'oxychlorure $VOCl$ obtenu par SCHAFER en 1960 (4). La structure de $VOCl$ n'a d'ailleurs pas été déterminée par cet auteur. Or, si l'on considère la place du vanadium dans la classification périodique et les valeurs très voisines des rayons ioniques V^{3+} (0,65 Å) et Fe^{3+} (0,67 Å), une structure du type $FeOCl$ à coordinence 6 semble très probable. Il semblait dès lors intéressant de préciser les conditions d'obtention de $VOCl$, de le caractériser par un spectre aussi complet que possible et d'en faire apparaître l'isotypie probable avec l'oxychlorure ferrique.

Par ailleurs aucune donnée précise concernant un oxybromure VO Br ou un oxyiodure VO I ne figure dans la littérature. L'obtention de ces dérivés serait susceptible de conduire à des conclusions générales sur la filiation chimique et structurale dans la famille VOX. On peut en particulier se demander si l'augmentation de la taille de l'halogène serait compatible avec le maintien du type structural. Il a été en effet constaté de brusques changements structuraux dans diverses famille oxyhalogénées : c'est notamment le cas des oxyhalogénures de gallium (3). Ceci nous a incité à prolonger l'étude réalisée sur VO Cl, vers un oxybromure VO Br et un oxyiodure VO I éventuels.

La chimie des phases thiohalogénées MSX est loin d'avoir connu un développement comparable à celui dont les phases MOX ont fait l'objet. Les exemples de tels dérivés sont particulièrement rares parmi les éléments de transition de la première période. On ne peut citer que Cr S Br et Cr SI de HAHN (5). Aussi, dans une deuxième partie de notre travail, nous avons cherché à mettre au point un certain nombre de méthodes de synthèse susceptibles de faire l'objet de transpositions générales à partir de leur application particulière aux cas du vanadium et de son voisin le chrome.

CHAPITRE I

=====

PREPARATION de l'OXYCHLORURE V O Cl

1 - METHODE ANTERIEURE

La plupart des oxyhalogénures MOX connus ont été obtenus par interaction directe entre l'halogénure MX_3 et l'oxyde M_2O_3 . L'oxychlorure VOCl préparé par Schäfer (4) résulte en particulier d'une réaction de ce type.

Cependant, dans le cas précis du vanadium la réaction entre halogénure et oxyde ne se limite pas au schéma classique :



Schäfer a en effet observé la formation, aux côtés de l'oxychlorure VOCl attendu, de petites quantités de $VOCl_3$ cependant qu'intervenait également une dismutation partielle de $VOCl_3$ en cristaux verts $VOCl_2$ et gouttelettes brunes $VOCl_4$. Une série complexe de lavages des produits de réaction par divers solvants organiques s'avère nécessaire si l'on veut obtenir un oxychlorure VOCl débarrassé de tout autre dérivé. Outre les inconvénients liés à la multiplicité des opérations à réaliser, la méthode Schäfer présente par ailleurs deux défauts importants :

- d'une part l'interaction a lieu selon l'auteur à 720°C , ce qui constitue une température relativement élevée pour ce type de préparation.

On sait en effet que l'oxychlorure d'aluminium lui-même n'est plus stable à cette température. Or les dérivés de l'aluminium sont parmi les plus stables en raison du caractère fortement électropositif de l'élément et des fortes enthalpies de formation de ses combinaisons. Il serait dès lors étonnant qu'une température de 720°C ne soit pas très proche de la limite de stabilité d'un oxychlorure tel que VOCl . Ceci rendrait compte des très faibles rendements obtenus par l'auteur.

- d'autre part V_2O_3 , oxyde à structure α , manifeste dans son comportement chimique habituel un caractère réfractaire certain. A 720°C, température pourtant déjà élevée ainsi que nous l'avons signalé, il n'est encore qu'incomplètement attaqué.

2 - MISE EN OEUVRE d'un AUTRE PROCEDE

Les inconvénients inhérents à la méthode Schäfer résultent finalement de l'impossibilité de se dégager de la contradiction suivante : une interaction entre V_2O_3 et VCl_3 n'est complète qu'à température élevée, or dans ces conditions l'oxychlorure VOCl dont on souhaite la formation n'est plus thermiquement stable. Il est certain par ailleurs que la dismutation de VCl_3 en VCl_4 et VCl_2 observée alors est, elle aussi, un facteur défavorable à l'obtention d'un bon rendement en oxychlorure.

Il apparait absolument nécessaire d'abaisser considérablement la température de préparation. Pour ce faire, nous avons pensé réaliser des interactions entre VCl_3 et des "donneurs d'oxygène" moins stables que V_2O_3 . Un tel procédé a déjà été réalisé dans des circonstances analogues par Rouxel (6) dans le cas des oxyhalogénures d'aluminium et par Danot (7) dans le cas de l'oxybromure de chrome III.

L'anhydride arsénieux utilisé alors à la place de l'oxyde M_2O_3 réagit très aisément avec l'halogénure MX_3 . Il présente par ailleurs l'avantage d'être facilement sublimable et par suite, un excès éventuel peut être éliminé par sublimation, sous vide, à basse température. La transposition de ce procédé au cas de $VOCl$ a été réalisée avec succès : dès $480^\circ C$ en tube scellé, l'interaction $VC l_3 - As_2O_3$ est totale en quelques jours. Il se forme du chlorure d'arsenic aux côtés de l'oxychlorure $VOCl$:



Pour éviter toute oxydation de $VOCl$ en $VOCl_2$ ou $VOCl_3$ il est cependant nécessaire de mettre en oeuvre un gros excès de trichlorure $VC l_3$ par rapport aux proportions indiquées par la réaction ci-dessus (nous avons couramment utilisé 5 $VC l_3$ pour 1 As_2O_3). Le chlorure d'arsenic formé est éliminé par sublimation sous vide à $100^\circ C$ cependant que l'excès de chlorure de vanadium III est enlevé par lavage du produit de réaction à la diméthyl formamide, $VOCl$ étant insoluble dans ce solvant.

L'analyse chimique effectuée alors sur le résidu d'attaque à la diméthyl formamide correspond de façon très satisfaisante à celle d'un produit de formule $VOCl$. Les dosages du vanadium et du chlore ont été effectués comme il est indiqué ci-dessous. L'oxygène est obtenu par différence.

Dosage du vanadium

Le produit est attaqué par de l'acide perchlorique, oxydant très énergique. On opère en creuset de porcelaine et par chauffage au bec Mecker. Il apparaît une coloration jaune : le produit a été oxydé à l'état de vanadate. Après refroidissement, et reprise par l'eau, la solution obtenue est versée dans une fiole jaugée de 250 cc.

On ajoute 10 cc de H_2SO_4 6 N et 5 cc de H_3PO_4 concentré. On ajuste le volume au trait de jauge, par addition d'eau distillée.

On dose une prise de 50 cc par le sel de Mohr, en présence de diphenyl amine sulfonée jusqu'à virage du violet au vert pomme. Le sel de Mohr est titré au moment de l'emploi par une solution connue de bichromate de potassium.

% Vanadium obtenu expérimentalement : 49,6 %

% Vanadium théorique : 49,75 %

Dosage du chlore

On réalise une fusion alcaline en tube scellé à température de 400° (18 H). Le mélange K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2O_2 fond et attaque le produit. Le vanadium passe à l'état de vanadate, et le chlore à l'état de NaCl et KCl . Le tube scellé est ouvert à la flamme. On reprend par l'eau, et on filtre pour éliminer l'excès de carbonate non dissous. En milieu acide, le vanadate est réduit par une solution ferreuse, à l'état de sel de vanadium III, ceci évite la précipitation du vanadate d'argent lors de l'addition de nitrate d'argent en milieu nitrique. Cette addition du nitrate d'argent précipite le chlore sous forme de AgCl qui est filtré, lavé, séché et pesé.

% chlore obtenu : 34,2

% chlore théorique : 34,62

par différence on trouve :

% d'oxygène obtenu : 16,2

% d'oxygène théorique : 15,63

La méthode de préparation basée sur une réaction entre VCl_3 et As_2O_3 s'avère donc excellente pour l'obtention de l'oxychlorure VOCl . Elle permet d'en obtenir des quantités importantes et à température beaucoup

plus basse que celle mise en oeuvre par Schäfer ce qui présente entre autres avantages celui de permettre l'emploi de pyrex au lieu de silice.

3 - DEGRADATION THERMIQUE

Ayant désormais un moyen commode pour obtenir un oxychlorure VOCl pur en quantités notables nous avons pu en étudier le comportement thermique.

Chauffé sous vide VOCl se décompose dès 620° avec perte de VCl_3 :



A 720°C , température préconisée par Schäfer (4) la dégradation est notable. Il est certain que le procédé de préparation préconisé par cet auteur ne conduit alors à VOCl que par le fait que l'on opère en tube scellé sous pression de trichlorure VCl_3 . VOCl est moins stable que AlOCl . Ce comportement était prévisible de par la simple observation des stabilités comparées des nombreux dérivés analogues de l'aluminium et du vanadium III sur lesquels les données physicochimiques sont bien connues.

CHAPITRE II

=====

CARACTERISATION de la MAILLE ELEMENTAIRE de VOCl

N'ayant pu obtenir de monocristaux nous avons dû réaliser toutes les déterminations uniquement sur diagrammes de poudres effectués selon la méthode Debye-Scherrer.

1 - SPECTRE DEBYE-SCHERRER de l'OXYCHLORURE VOCl

L'oxychlorure possède un diagramme de diffraction X très caractéristique. Le rayonnement X provient d'une anti cathode de cuivre; la raie K_{β} est éliminée par un filtre au nickel, et seul subsiste le doublet $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$.

L'échantillon est élaboré au moyen d'une prise microcristalline de substance obtenue par broyage dans un mortier d'agate. La poudre microcristalline est introduite dans un petit tube de verre à parois très minces. On fait le vide dans ce petit tube, on scelle les extrémités à la flamme.

La détermination des anneaux de diffraction obtenus sur les spectres permet, au moyen d'une table de correspondance établie en fonction des caractéristiques de la chambre, de remonter aux distances réticulaires. Les intensités des raies Debye-Scherrer ont été mesurées au microdensitomètre.

2 - RECHERCHE du SYSTEME CRISTALLIN

Le système orthorhombique était à priori le plus probable car c'est le système cristallin d'un grand nombre de chalcobalogénures connus en particulier Fe O Cl (2).

La relation entre distances réticulaires et paramètres se met sous la forme :

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Après de nombreux affinages effectués au moyen d'une calculatrice électronique, programma 101, à l'aide d'un programme établi par Brec et Palvadeau, un bon accord est obtenu entre spectre observé et spectre calculé (Tableau I) en prenant comme paramètres, dans une maille orthorhombique :

$$a = 3,77 \text{ \AA}$$

$$b = 3,30 \text{ \AA}$$

$$c = 7,91 \text{ \AA}$$

TABLEAU I

d calc. Å	d obs. Å	h k l
7,91	7,95	0 0 1
3,41	3,40	1 0 1
2,63	2,63	0 0 3
2,53	2,53	0 1 2
2,37	2,36	1 1 1
2,16	2,15	1 0 3
2,05	2,05	0 1 3
1,977	1,974	0 0 4
1,890	1,883	2 0 0
1,838	1,832	2 0 1
1,808	1,804	1 1 3
1,752	1,751	1 0 4
1,650	1,646	0 2 0
1,582	1,581	0 0 5
1,547	1,546	1 1 4
1,514	1,510	2 1 2
1,485	1,482	1 2 1
1,459	1,456	1 0 5
1,392	1,390	2 1 3
1,366	1,364	2 0 4
1,266	1,267	0 2 4
1,243	1,242	3 0 1
1,226	1,223	2 2 1
1,215	1,215	2 0 5
1,161	1,161	3 1 1

SPECTRE X de VO C1

CHAPITRE III

=====

ETUDE de la STRUCTURE de VOC1

La recherche du groupe de symétrie nécessite en premier lieu la connaissance des extinctions systématiques observées sur le diagramme de poudre. Les règles alors reconnues permettent de retenir un groupe de symétrie en se référant aux tables internationales de cristallographie où sont explicités les 250 groupes de symétrie des cristaux. La connaissance du nombre de motifs par maille élémentaire permet de retenir le nombre de positions équivalentes et les valeurs qui serviront de base pour le calcul ultérieur des coordonnées atomiques réduites.

1 - RECHERCHE des REGLES D'EXTINCTIONS SYSTEMATIQUES

Si l'on observe les indices de Miller attribués aux raies du spectre Debye-Scherrer, ils satisfont à certaines règles.

On observe l'apparition des raies :

- raies correspondant aux plans $h\ 0\ 0$ telles que $h = 2n$
- raies correspondant aux plans $0\ k\ 0$ telles que $k = 2n$

Les raies $h\ k\ 1$, $0\ k\ 1$, $h\ 0\ 1$, $0\ 0\ 1$ ne répondent à aucune condition restrictive.

Ces particularités correspondent au groupe de symétrie D_{2h}^{13} .

2 - NOMBRE de MOTIFS par MAILLE ELEMENTAIRE

Dans ce groupe de symétrie, le réseau peut avoir 2,4 ou 8 motifs VOCl par maille élémentaire.

La mesure de la densité permet de lever cette indétermination.

La mesure de densité donnée par Schäfer (4) est 3,45. Cette valeur correspond à 2 motifs VOCl par maille élémentaire (densité théorique 3,46). VOCl cristallise dans le système orthorhombique et la maille élémentaire contient deux motifs.

L'exploitation du groupe de symétrie, conjuguée aux calculs de facteurs de structure va nous permettre maintenant de calculer les coordonnées atomiques réduites de chaque vanadium, chaque chlore, chaque oxygène dans la maille élémentaire.

3 - DETERMINATION des COORDONNEES ATOMIQUES REDUITES

On a six atomes à placer dans la maille élémentaire. Mais le groupe de symétrie impose un certain nombre de conditions. Par ailleurs, il faut tenir compte des facteurs géométriques : taille des atomes à placer et grandeur de la maille. Ainsi il se dégagera pour chaque inconnue une série de valeurs. Le calcul des intensités intervient alors. La comparaison entre intensités calculées et intensités observées fixera les coordonnées atomiques réduites. Les positions atomiques doivent donc répondre à un triple accord :

- Satisfaire aux règles du groupe de symétrie D_{2h}^{13}
- Conduire à une distribution géométrique valable
- Faire concorder les intensités calculées et intensités observées.

A - GROUPE DE SYMETRIE et CONSIDERATIONS GEOMETRIQUES

On a deux motifs $VOCl$ dans la maille orthorhombique, le groupe de symétrie est D_{2h}^{13} . Un atome quelconque a un seul homologue dans la maille, il occupera :

- soit des sites appelés (a)

$$(a) \frac{1}{4} ; \frac{1}{4} ; Z \text{ avec pour homologue } \frac{3}{4} ; \frac{3}{4} ; \bar{Z}$$

- soit des sites appelés (b)

$$(b) \frac{1}{4} ; \frac{3}{4} ; Z \text{ avec pour homologue } \frac{3}{4} ; \frac{1}{4} ; \bar{Z}$$

(tables internationales de cristallographie p. 148, tome 1).

Quels que soient les sites choisis, le groupe de symétrie impose les coordonnées x et y et ne laisse d'indétermination que sur Z. Il ne reste donc que 6 inconnues, les 6 cotes Z, elles se ramènent à 3 inconnues, en cristallographie on a la relation $\bar{Z} = 1 - Z$. On a la possibilité de placer les atomes soit dans les sites (a) soit dans les sites (b), mais les considérations géométriques interviennent. On ne peut pas placer arbitrairement les atomes de vanadium, d'oxygène ou de chlore en (a) ou en (b). Les distances vanadium-oxygène, vanadium-chlore, même si elles sont susceptibles de variations, ne peuvent en aucun cas dépasser certaines limites. Un ordre de grandeur est fourni par les rayons ioniques :

$$r_{V^{3+}} + r_{O^{--}} = 0,65 + 1,46 = 2,11 \text{ \AA}$$

$$r_{V^{3+}} + r_{Cl^-} = 0,65 + 1,81 = 2,46 \text{ \AA}$$

Les sites (a) et (b) sont différents et les essais conduisent à placer les deux atomes de vanadium dans les 2 sites (a), les deux atomes de chlore en 2 (b) et les deux atomes d'oxygène en 2 (b) également. Nous étions d'ailleurs guidés par le fait que d'autres structures MOX de groupe de symétrie D_{2h}^{13} sont déjà connues (Fe OCl).

B - DETERMINATION de Z : CALCULS d'INTENSITES

Il reste à déterminer les six cotes Z. Elles se réduisent à 3 par le jeu des symétries. En raison des facteurs géométriques, Z ne peut varier en dehors de certaines limites. Les considérations géométriques conduisent à une série de valeurs possibles comprises entre deux limites. La valeur exacte de la cote est alors arrêtée lorsque les intensités des raies calculées coïncident avec les intensités observées.

pour le vanadium (sites a) Z peut varier de 0,101 à 0,112
 pour le chlore (sites b) Z peut varier de 0,325 à 0,335
 pour l'oxygène (sites b) Z peut varier de 0,960 à 0,966

Dans le cas d'un spectre Debye-Scherrer, les intensités des faisceaux diffractés sont fonction de la population et de la symétrie de la maille élémentaire. L'intensité du faisceau dépend de plusieurs facteurs :

- facteur de diffusion atomique
- arrangement des atomes par rapport au plan cristallin

- angle de Bragg correspondant à la réflexion considérée
- nombre de plans équivalents intervenant dans la réflexion
- amplitude des vibrations thermiques des atomes.

Dans l'expression de l'intensité il faut ajouter deux autres facteurs, le facteur de polarisation, et le facteur de Lorentz.

$$I = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F_{hkl}^2 \cdot D \cdot n$$

$$- \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} = f(\theta) \text{ terme correspondant aux facteurs de polarisation et de Lorentz}$$

- D : dans les diagrammes faits à la température ordinaire, on néglige le facteur de vibration thermique.
- n : facteur de multiplicité
- $F_{(hkl)}$: est le facteur de structure d'expression générale

$$F_{hkl} = \sum f_i(hkl) \exp \left[-2\pi j (hx_i + ky_i + lz_i) \right]$$

où $f_i(hkl)$ représente le facteur de diffusion atomique de l'atome i pour le plan d'indices hkl ; f_i est donné dans les tables pour chaque type d'atome en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$, ce qui permet le calcul de ses valeurs pour les différents plans hkl ; cependant que x_i , y_i , z_i sont les coordonnées atomiques réduites du même atome i .

$$F_{hkl} = \sum f_i(hkl) \left[\cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) - j \sin 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i) \right]$$

ce qui conduit à :

$$F_{hkl}^2 = \left[\sum f_i A \right]^2 + \left[\sum f_i B \right]^2$$

$$\text{en posant : } A = \cos 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

$$B = \sin 2\pi (hx_i + ky_i + lz_i)$$

Le meilleur accord entre intensités calculées et observées est obtenu pour les coordonnées réduites suivantes :

$$Z_V = 0,111 \quad Z_{Cl} = 0,335 \quad Z_O = 0,960$$

a - CALCUL des FACTEURS de STRUCTURE

$$F_{hkl}^2 = \left[\sum f_i A \right]^2 + \left[\sum f_i B \right]^2$$

. Le tableau II indique les valeurs des facteurs de diffusion calculés pour le vanadium, le chlore, l'oxygène en fonction des divers plans réticulaires.

. Calcul des facteurs de structure pour les différents plans réticulaires; le calcul est mené pour chaque plan d'indices de Miller h k l. A titre d'exemple, on reporte le calcul concernant le plan 1 0 1

$$A = \cos 2 \pi (x_i + z_i)$$

$$B = \sin 2 \pi (x_i + z_i)$$

pour le premier vanadium

$$A = \cos 2 \pi (0,25 + 0,111) = \cos 2 \pi (0,361) \text{ en radians}$$

$$\text{transformation } 2 \pi (0,361) \text{ radians en grades}$$

$$\frac{400 \times 0,361 \times 2}{2} = \cos 144,40$$

$$A = \cos 144,40 = \cos (100 + 44,40)$$

$$\underline{A = - 0,642}$$

$$B = \sin 2 \pi (0,25 + 0,111)$$

$$B = \sin 144,40 = \sin (100 + 44,40)$$

$$\underline{B = + 0,766}$$

pour le 2ème vanadium

$$A = \cos 2 \pi (0,75 + 0,889) = \cos 2 \pi (1,639)$$

$$A = \cos 400 (1,639) = \cos 655,60$$

$$A = \cos (400 + 255,60) = - \cos 55,60$$

$$\underline{A = -0,642}$$

$$B = \sin 2 \pi (0,75 + 0,889) = \sin 2 \pi (1,639)$$

$$B = \sin 400 (1,639) = \sin 655,60$$

$$B = \sin 255,60 = \sin (200 + 55,60)$$

$$\underline{B = -0,766}$$

pour le premier chlore

$$A = \cos 2 \pi (0,250 + 0,335) = \cos 2 \pi (0,585)$$

$$A = \cos 400 (0,585) = \cos 234$$

$$A = \cos 234 = \cos (200 + 34)$$

$$\underline{A = -0,860}$$

$$B = \sin 2 \pi (0,250 + 0,335) = \sin 2 \pi (0,585)$$

$$B = \sin 234 = \sin (200 + 34)$$

$$\underline{B = -0,509}$$

pour le 2ème chlore

$$A = \cos 2 \pi (0,75 + 0,665) = \cos 2 \pi (1,415)$$

$$A = \cos 400 (1,415) = \cos 566$$

$$A = \cos 566 = \cos (100 + 66)$$

$$\underline{A = -0,860}$$

$$B = \sin 2 \pi (0,75 + 0,665) = \sin 2 \pi (1,415)$$

$$B = \sin 566 = \sin (100 + 66)$$

$$\underline{B = + 0,509}$$

pour le premier oxygène

$$A = \cos 2 \pi (0,250 + 0,960) = \cos 2 \pi (1,210)$$

$$A = \cos 400 (1,210) = \cos 484$$

$$A = \cos (400 + 84)$$

$$\underline{A = 0,248}$$

$$B = \sin 2 \pi (0,250 + 0,960) = \sin 2 \pi (1,210)$$

$$B = \sin 484$$

$$B = \sin 84$$

$$\underline{B = 0,968}$$

pour le 2ème oxygène

$$A = \cos 2 \pi (0,790 + 0,040) = \cos 2 \pi (0,790)$$

$$A = \cos 400 (0,790) = \cos 316$$

$$A = \cos (200 + 116) = \sin 16$$

$$\underline{A = 0,248}$$

$$B = \sin 2 \pi (0,750 + 0,040) = \sin 2 \pi (0,790)$$

$$B = \sin (200 + 116) = -\cos 16$$

$$\underline{B = -0,968}$$

La somme $\sum f_i$ B est égale à zéro .

$$F_{hk1}^2 = \left[\sum f_i A \right]^2$$

On cherche dans le tableau II les valeurs de f_i .

$$F_{101}^2 = \left[\begin{array}{ccc} (-18,03 & 0,642 & 2) - (14,12 & 0,860 & 2) + (8 & 0,248 & 2) \end{array} \right]^2$$

$V_1 \quad \text{et} \quad V_2 \qquad \qquad Cl_1 \quad \text{et} \quad Cl_2 \qquad \qquad O_1 \quad \text{et} \quad O_2$

$$F_{101}^2 = 1891,29$$

$F_{101}^2 = 1891,3$

Le tableau III indique les autres valeurs des facteurs de structure.

b - CALCUL de $f(\theta)$ et n

Le tableau III indique les valeurs

$$f(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{et } n$$

c - RESULTATS :

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau III. Dans la colonne de droite, on a indiqué les valeurs des intensités relatives, en affectant du coefficient 100 la raie pour laquelle le calcul fournit la valeur la plus élevée.

C - MESURE EXPERIMENTALE de l'INTENSITE des RAIES

La mesure expérimentale de l'intensité des raies a été effectuée à l'aide d'un microdensitomètre. Il fut étalonné au préalable (tableau IV) (fig. 1). Le tableau V indique l'intensité des raies mesurée expérimentalement.

On affecte le coefficient 100 à la valeur la plus élevée.

TABLEAU II

=====

raie	h k l	$\frac{\sin \theta}{\lambda} \approx$		$f(V^{3+})$	$f(Cl^-)$	$f(O^{--})$
7,91	0 0 1	0,0632	0,06	19,62	17,17	9
3,41	1 0 1	0,147	0,15	18,03	14,12	8
2,63	0 0 3	0,190	0,19	17,01	12,58	7
2,53	0 1 2	0,197	0,20	16,76	12,20	7
2,37	1 1 1	0,211	0,21	16,48	11,88	7
2,16	1 0 3	0,231	0,23	15,92	11,24	6
2,05	0 1 3	0,243	0,24	15,65	10,92	6
1,977	0 0 4	0,252	0,25	15,37	10,60	6
1,890	2 0 0	0,265	0,265	14,95	10,24	6
1,838	2 0 1	0,272	0,27	14,81	10,12	6
1,808	1 1 3	0,276	0,28	14,44	9,88	5
1,752	1 0 4	0,285	0,285	14,40	9,76	5
1,650	0 2 0	0,303	0,30	13,99	9,40	5
1,582	0 0 5	0,316	0,32	13,47	9,07	5
1,547	1 1 4	0,323	0,32	13,47	9,07	5
1,514	2 1 2	0,330	0,33	13,21	8,91	4,4
1,485	1 2 1	0,336	0,34	12,95	8,75	4,4
1,459	1 0 5	0,342	0,34	12,95	8,75	4,4
1,392	2 1 3	0,359	0,36	12,46	8,48	4,4
1,366	2 0 4	0,366	0,37	12,22	8,37	4,4
1,266	0 2 4	0,394	0,39	11,75	8,14	3,8
1,243	3 0 1	0,402	0,40	11,52	8,03	3,8
1,227	2 2 1	0,407	0,41	11,33	7,95	3,8
1,215	2 0 5	0,411	0,41	11,33	7,95	3,8
1,166	3 1 1	0,428	0,43	10,96	7,80	3,8

TABLEAU III

Raie	h k l	F_{hkl}^2	$f(\theta)$	n	$n \cdot F_{hkl}^2 \cdot f(\theta)$	I
7,91	0 0 1	902	208,31	8	1 503 152	100
3,41	1 0 1	1891	36,30	8	549 232	37
2,63	0 0 3	339	20,70	8	56 102	4
2,53	0 1 2	3736,5	19,05	8	569 444	38
2,37	1 1 1	566	16,12	8	73 036	5
2,16	1 0 3	404	13,15	8	42 468	3
2,05	0 1 3	1202	11,63	8	111 809	7
1,977	0 0 4	1141	10,66	8	97 304	7
1,890	2 0 0	3956	9,51	2	75 235	5
1,838	2 0 1	515	8,91	8	36 760	3
1,808	1 1 3	1724,5	8,56	8	118 120	8
1,752	1 0 4	323	7,96	8	20 537	2
1,650	0 2 0	3224	6,87	4	88 595	6
1,582	0 0 5	930	6,19	8	46 128	3
1,547	1 1 4	438	5,86	8	20 533	2
1,514	2 1 2	2104	5,55	8	93 440	6
1,485	1 2 1	871	5,32	8	37 069	3
1,459	1 0 5	1071,5	5,10	8	43 717	3
1,392	2 1 3	734,3	4,52	8	26 552	2
1,366	2 0 4	739,6	4,31	8	25 502	2
1,266	0 2 4	713,4	3,65	8	20 832	2
1,243	3 0 1	715	3,50	8	20 020,5	2
1,227	2 2 1	277,3	3,41	8	7 564,5	0,5
1,215	2 0 5	685,8	3,35	8	18 381	2
1,166	3 1 1	302,1	3,11	8	7 516	0,5

TABLEAU IV
=====

(étalonnage appareil)

Déviatiion galva	E
8	600
12,5	500
19	405
32,3	300
40,5	250
51,5	210
59,5	180
72	150
75	130
81,7	110
87,5	100
92,1	90
95,8	80
102	70
110,5	60
115,8	50
119	40
124,5	32
130	24
131,5	20
132,5	16
138	13

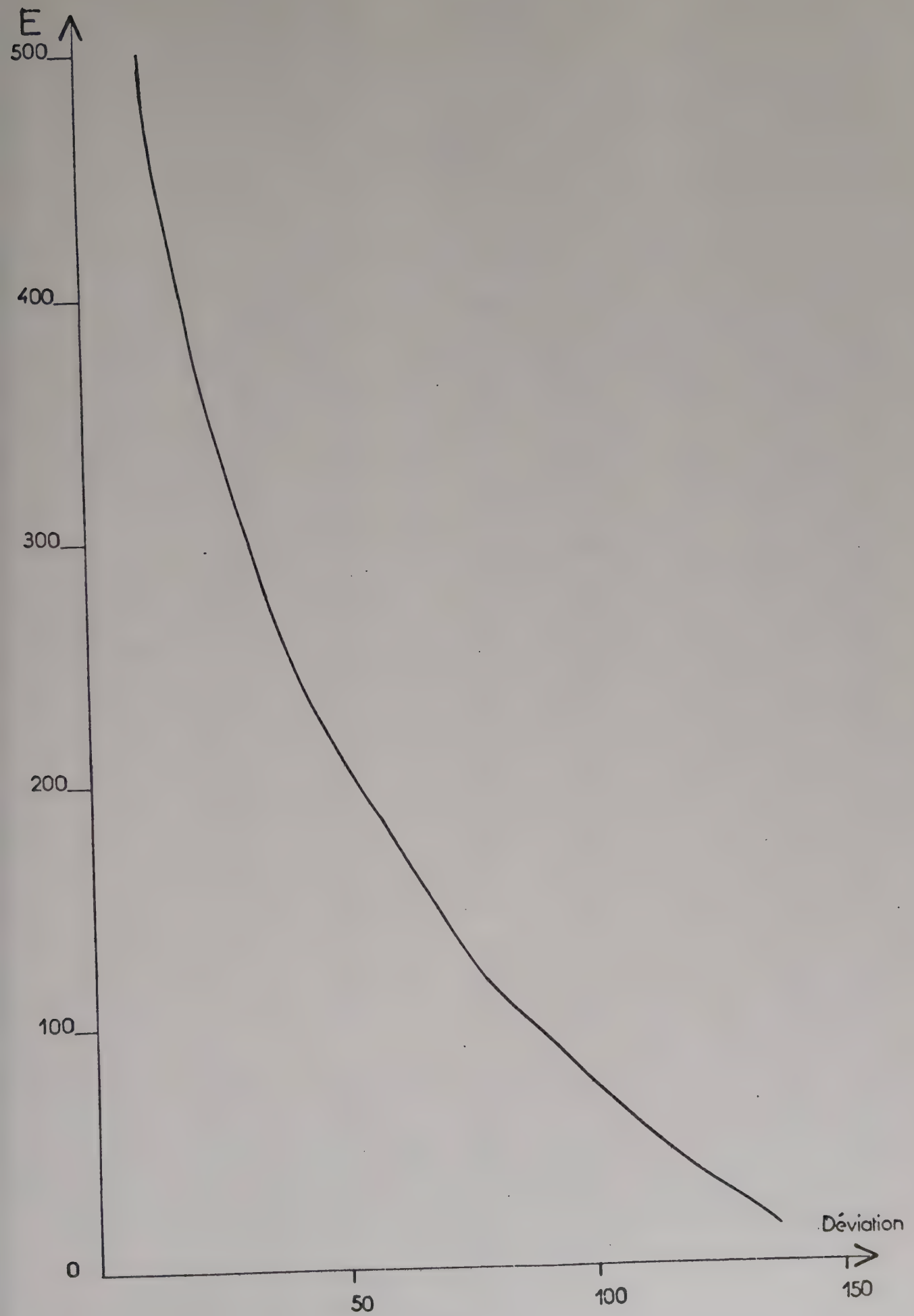
FIGURE 1

TABLEAU V
=====

h k l	Galva fond continu	E ₁	Galva	E ₂	E = E ₂ -E ₁	I
0 0 1	58	184	20	396	210	100
1 0 1	70	144	46	230	86	41
0 0 3	82	108	78	118	10	5
0 1 2	78	118	51	212	94	44
1 1 1	85	102	74	130	28	13
1 0 3	85	102	83	107	5	2
0 1 3	83	107	77	122	15	7
0 0 4	86	102	78	118	16	8
2 0 0	86	102	79	114	12	6
2 0 1	85	102	82	108	6	3
1 1 3	84	106	77	122	16	8
1 0 4	87,5	100	84,5	105	5	3
0 2 0	89	97	80	114	17	8
0 0 5	86	102	80	114	12	6
1 1 4	86	102	83	107	5	2
2 1 2	85	102	80	114	12	6
1 2 1	85	102	78	118	16	8
1 0 5	85	102	80	114	12	6
2 1 3	85	102	82	108	6	3
2 0 4	85	102	83	107	5	2
0 2 4						1
3 0 1	84	106	81	112	6	3
2 2 1	83	107	77	122	15	7
2 0 5	84	106	81	112	6	3
3 1 1	82,5	108	81	112	4	2

D - COMPARAISON ENTRE LES VALEURS DES INTENSITES OBSERVEES et CALCULEES

On reporte sur la fig. 2 les valeurs des intensités observées et calculées (tableau VI) pour les différents plans réticulaires. On obtient, en reliant entre elles, d'une part toutes les valeurs expérimentales, d'autre part, toutes les valeurs calculées, deux lignes brisées semblables. On peut donner pour coordonnées réduites, les valeurs :

$$\begin{array}{ll}
 V_1 \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{1}{4} \\ y = \frac{1}{4} \\ z = 0,111 \end{array} \right. & V_2 \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{3}{4} \\ y = \frac{3}{4} \\ z = 0,889 \end{array} \right. \\
 \\
 Cl_1 \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{1}{4} \\ y = \frac{3}{4} \\ z = 0,335 \end{array} \right. & Cl_2 \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{3}{4} \\ y = \frac{1}{4} \\ z = 0,665 \end{array} \right. \\
 \\
 O_1 \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{1}{4} \\ y = \frac{3}{4} \\ z = 0,960 \end{array} \right. & O_2 \left\{ \begin{array}{l} x = \frac{3}{4} \\ y = \frac{1}{4} \\ z = 0,040 \end{array} \right.
 \end{array}$$

L'accord entre les intensités calculées et observées peut être souligné par la détermination du coefficient de reliabilité pour chaque plan réticulaire. Si F_O et F_C représentent respectivement les facteurs de structure observés et calculés, K et K' étant des constantes, on a, pour chaque plan réticulaire :

$$r = \frac{|KF_O - K'F_C|}{KF_O}$$

Le terme r est le coefficient de reliabilité relatif au plan réticulaire considéré, il ne présente donc d'intérêt que pour ce plan. Le facteur R , défini ci-dessous, a l'avantage de rendre compte globalement, pour l'ensemble du spectre de poudre, de la concordance entre intensités calculées et observées :

$$R = \frac{\sum |K F_o - K' F_c|}{\sum K F_o}$$

Les expressions $K F_o$ et $K' F_c$ peuvent être prises respectivement égales à $\sqrt{I_o}$ et $\sqrt{I_c}$.

Le tableau VI rassemble les valeurs obtenues pour les différents plans réticulaires.

Si on détermine le facteur R , qui concerne l'ensemble du spectre Debye-Scherrer, en tenant compte de toutes les raies observées, même les plus faibles, on trouve :

$$R = 0,136$$

Cette valeur est assez petite pour apporter confirmation à nos calculs des coordonnées respectives des différents atomes.

TABLEAU VI
=====

h k l	I _{obs}	I _{calc}	r
0 0 1	100	100	0
1 0 1	41	37	0,05
0 0 3	5	4	0,105
0 1 2	44	38	0,070
1 1 1	13	5	0,379
1 0 3	2	3	0,154
0 1 3	7	7	0
0 0 4	8	7	0,064
2 0 0	6	5	0,086
2 0 1	3	3	0
1 1 3	8	8	0
1 0 4	3	2	0,183
0 2 0	8	6	0,134
0 0 5	6	3	0,292
1 1 4	2	2	0
2 1 2	6	6	0
1 2 1	8	3	0,387
1 0 5	6	3	0,292
2 1 3	3	2	0,183
2 0 4	2	2	0
0 2 4	1	2	0,414
3 0 1	3	2	0,183
2 2 1	7	0,5	0,732
2 0 5	3	2	0,183
3 1 1	2	0,5	0,499

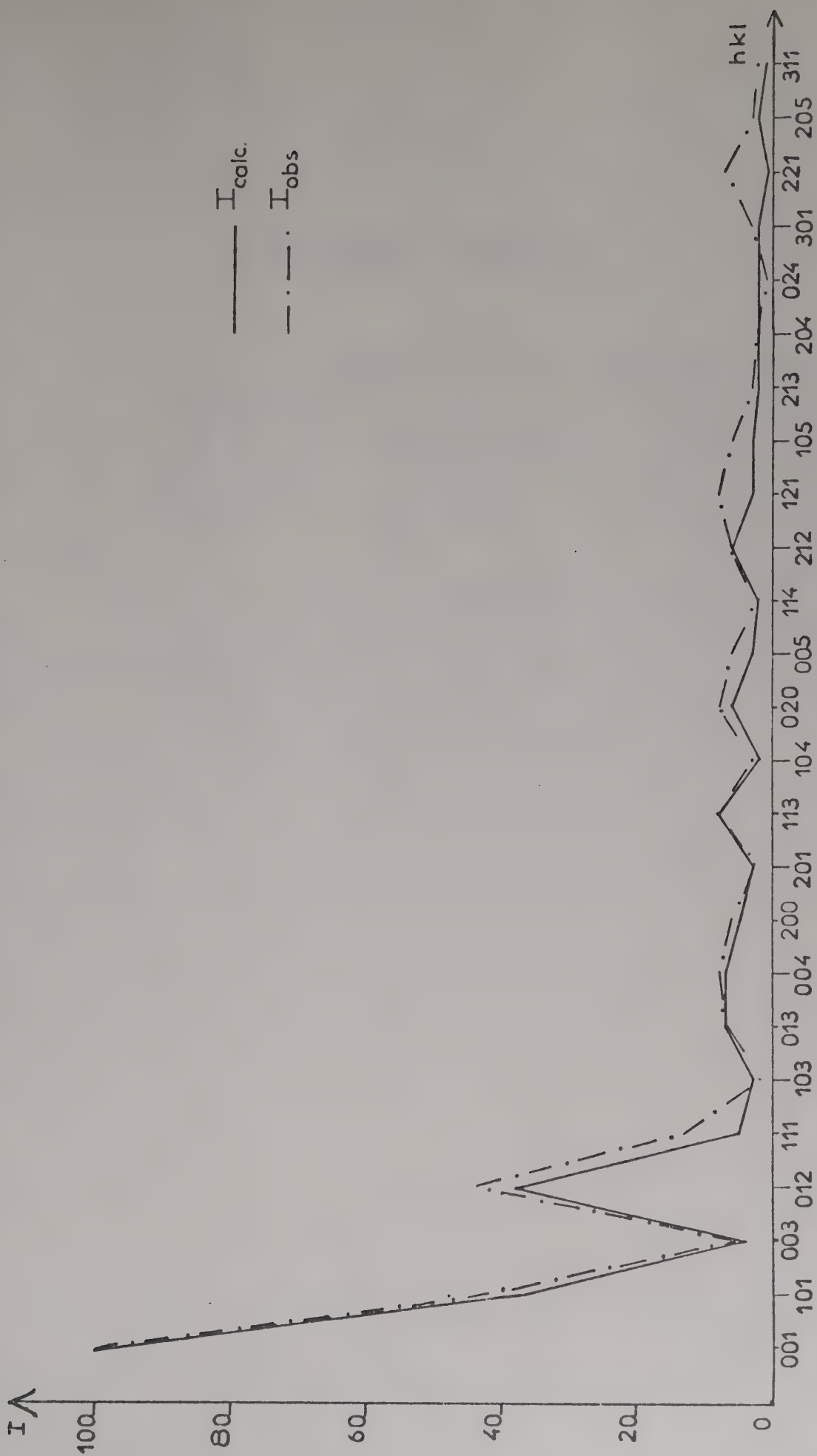
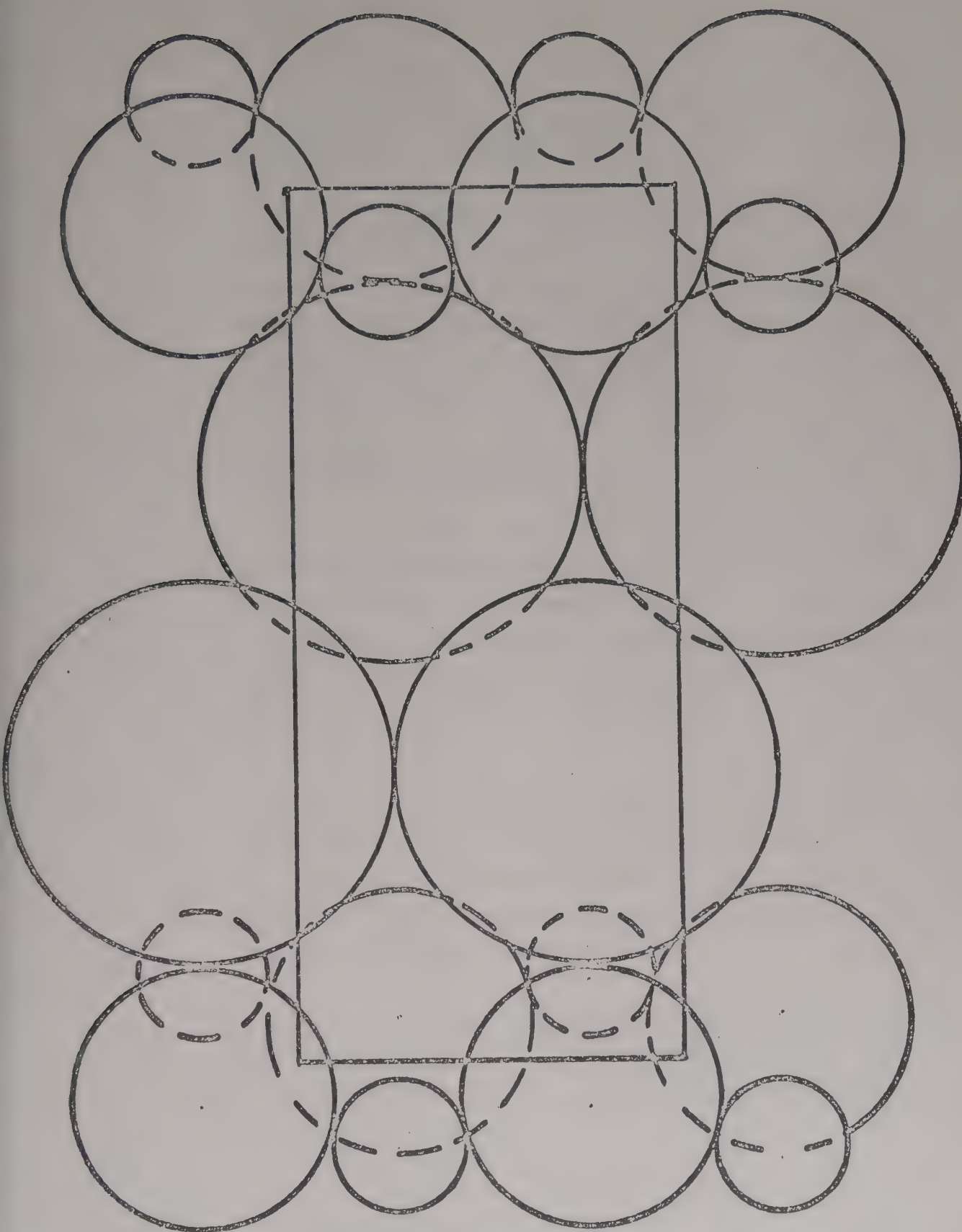


FIGURE 2

4 - DESCRIPTION de la STRUCTURE

La figure (3) donne une représentation du réseau cristallin coupé selon le plan 0 1 0. La structure apparaît comme formée de couches halogénées séparées par des feuillets métaloxygène. L'halogène est représenté par les sphères de gros diamètre, l'oxygène par les sphères moyennes et le vanadium par les petites.

Chaque vanadium possède six plus proches voisins : quatre atomes d'oxygène et deux de chlore. Chaque oxygène a quatre voisins métalliques et chaque chlore en a deux. VOCl appartient à la classe des oxyhalogénures octaédriques dont Fe OCl est le prototype.



STRUCTURE DE VOCl

FIGURE 3

CHAPITRE IV

=====

- OBTENTION d'un OXYBROMURE VOB_r

La formation d'un oxybromure VOB_r a été signalée par RUFF et LICKFETZ (8) comme terme intermédiaire dans le processus de dégradation thermique de VOB_r₃. Cependant ces auteurs ne soumettaient le produit obtenu à aucune étude chimique ou structurale. Nous avons mis au point un mode d'obtention très simple inspiré directement des résultats obtenus pour VOC_l.

I - PREPARATION de VBr₃ ANHYDRE

Le bromure VBr₃ utilisé était préparé par nos soins par action directe sur le métal, chauffé à 1000°C, de vapeurs de brome entraînées par un courant d'Argon. Ce procédé, classique, n'est cependant pas d'une mise en oeuvre aussi simple qu'il semblerait au premier abord. On obtient directement un produit très pur en réalisant les trois conditions suivantes que nous préconisons :

- 1) Opérer pendant une durée d'au moins huit heures. Dans ces conditions une importante quantité de bromure très pur a eu le temps de se sublimer et de venir se déposer sur les parties froides de l'appareil. Seul ce bromure, très pur, est récupéré et utilisé dans nos expériences ultérieures.
- 2) Refroidir lentement sous courant de brome - En effet, à 1000°C VBr₃ marque une légère tendance à la dissociation en VBr₂ et brome. Le refroidissement lent sous courant de brome a pour effet de contrarier un tel processus.

3) Le produit obtenu doit être récupéré uniquement en boîte sèche.

II - ELABORATION de VObR

La transposition de la méthode Schäfer basée sur une interaction directe halogénure-oxyde ne donne aucun résultat. Quelles qu'aient été les conditions opératoires de températures et de durées, l'action de bromure-VBr₃ en excès sur l'oxyde V₂O₃, ne nous a jamais permis de déceler la formation d'une phase nouvelle.

Par contre l'anhydride arsénieux, introduit avec succès dans le cas de VOCl, fait ici une nouvelle fois la preuve de son efficacité : l'interaction entre un excès de bromure et As₂O₃ réalisée en tube scellé à 400°C pendant six jours mène à un oxybromure VObR obtenu très pur et se présentant sous forme de petits cristaux violets. L'excès de bromure VBr₃ assure une bonne cristallisation selon un processus de "transport" et évite que l'interaction ne se poursuive jusqu'au stade V₂O₃ ; il peut être aisément enlevé par une série de trois lavages à la diméthylformamide. Quant à AsBr₃ formé selon la réaction :



il est éliminé par sublimation sous vide.

L'analyse chimique, menée sur le produit résiduel selon les procédés décrits au chapitre I, a conduit à des valeurs en bon accord avec les teneurs déduites de la formule VObR :

	V	Br
% expérimental	34,4	53,1
% théorique	34,69	54,42

III - CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE de VObBr

Les monocristaux obtenus ont facilité l'étude structurale. La reconnaissance des éléments de symétrie, faite sur des diagrammes de Laue par transmission, permet de caractériser une maille orthorhombique. Des clichés de Bragg effectués selon l'axe de croissance, conjugués avec des diagrammes de précession de Buerger, conduisent ensuite aux trois paramètres. Après affinage par indexation des spectres de poudre, les valeurs de ces trois paramètres sont :

$$a = 3,775 \pm 0,004 \text{ \AA} ; b = 3,380 \pm 0,004 \text{ \AA} ; c = 8,425 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

Le tableau VII rassemble les distances réticulaires observées et les indices de Miller correspondants.

L'examen des indices de Miller attribués permet de dégager les règles suivantes : les raies d'indice $h k 0$ n'apparaissent que si la somme $h + k$ est paire ; les raies $h, 0, 0$ et $0, k, 0$ n'existent respectivement que si $h = 2n$ et $k = 2n$. Ceci correspond au groupe d'espace $P_{m m n} = D_{2h}^{13}$. La densité mesurée, $d = 4,04$, implique deux motifs VObBr par maille élémentaire.

IV - STRUCTURE de VObBr

L'appartenance de VObBr au groupe D_{2h}^{13} avec 2 motifs par maille élémentaire établit son isotypie avec VOCl et Fe O Cl.

La détermination de la seule inconnue, la cote Z se trouve dès lors largement simplifiée et peut se faire simplement en conjuguant une étude géométrique à une étude comparative des

intensités observées et calculées. L'isotypie permet d'éviter le passage par les fonctions de Patterson.

Le meilleur accord est obtenu avec :

2 V en 2 (a) avec $Z = 0,104$

2 Br en 2 (b) avec $Z = 0,328$

2 O en 2 (b) avec $Z = 0,963$

La figure 4 rend compte de l'évolution des intensités observées et calculées en fonction de la suite des plans réticulaires repérés par leurs indices de Miller. Le coefficient de reliabilité s'abaisse dans ces conditions à 0,088.

TABLEAU VII
=====

$d_{calc} \text{ \AA}$	$d_{obs.} \text{ \AA}$	h k l	$I_{mes.}$
8,42	8,43	0 0 1	37
4,21	4,22	0 0 2	7
3,44	3,44	1 0 1	100
3,137	3,140	0 1 1	13
2,808	2,807	0 0 3	29
2,636	2,638	0 1 2	83
2,518	2,516	1 1 0	7
2,413	2,413	1 1 1	24
2,160	2,160	0 1 3	25
2,106	2,104	0 0 4	11
1,887	1,880	2 0 0	41
1,875		1 1 3	
1,839	1,839	1 0 4	14
1,787	1,787	0 1 4	6
1,690	1,689	0 2 0	15
1,568	1,567	0 2 2	< 5
1,535	1,537	2 1 2	16
1,517	1,519	1 2 1	11
1,448	1,451	0 2 3	5
1,421	1,422	2 1 3	5
1,259	1,261	2 2 0	7
1,226	1,228	1 1 6	6

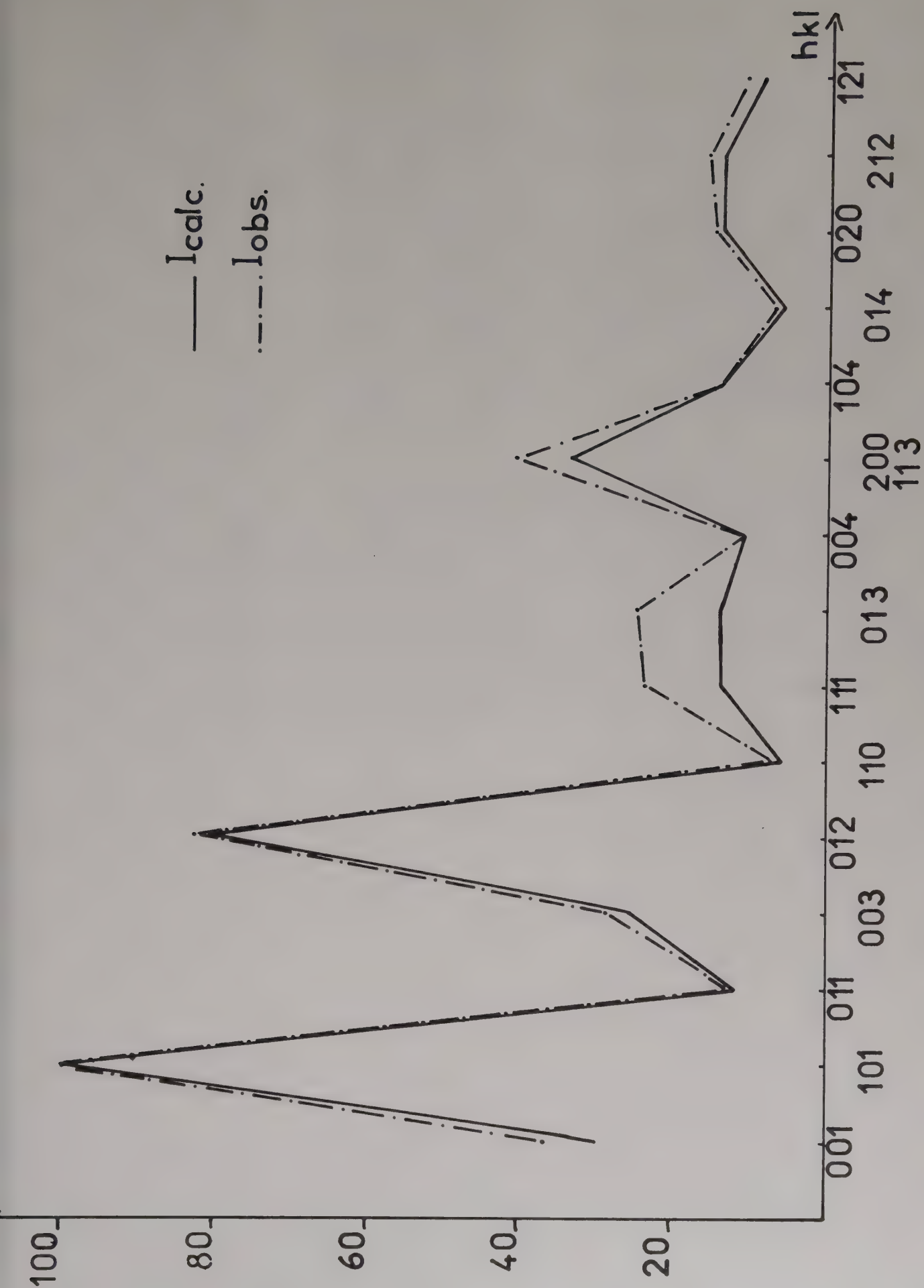


FIGURE 4

Y - COMPARAISON VOBr - VOCl

VOBr est moins stable thermiquement que VOCl. Chauffé sous vide, il se décompose au delà de 350°C en menant à V_2O_3 et VBr_3 . Ce seuil peu élevé de décomposition thermique, conjugué à la stabilité de V_2O_3 explique l'échec des tentatives antérieures d'obtention de VOBr par transposition de la méthode utilisée par Schäfer pour VOCl : interaction directe entre l'halogénure et l'oxyde.

L'augmentation du paramètre c lorsqu'on passe de VOCl à VOBr (8,42 Å au lieu de 7,91 Å) correspond bien au remplacement du chlore par le brome dans deux couches halogénées. Par contre, les paramètres a et b sont très peu affectés par la substitution du brome au chlore ($a = 3,775$ Å pour VOBr et $a = 3,77$ Å pour VOCl ; $b = 3,380$ Å pour VOBr et $b = 3,30$ Å pour VOCl). Ceci met en relief la rigidité des couches vanadium-oxygène.

CHAPITRE V

=====

ESSAI de PREPARATION d'un OXYIODURE VO I

Nous avons tenté la transposition des méthodes employées avec succès pour VOCl ou VOBr, en vue d'obtenir un oxyiodure VO I.

Après divers essais, nous avons constaté que le meilleur mode d'obtention de l'iodure V I₃, réside dans la combinaison directe des éléments en tube scellé de pyrex à 300°C. La réaction est facilitée par l'emploi d'un léger excès d'iode dont il sera facile de se débarrasser par sublimation sous vide à 200°C.

Un grand nombre d'expériences ont été réalisées par mise en oeuvre de divers oxydes, dont V₂O₃ et As₂O₃, et de l'iodure V I₃ ou de mélange vanadium-iode.

Quelles qu'aient été les conditions opératoires et notamment la température, que nous avons fait varier de façon systématique, nous n'avons jamais pu isoler un oxyiodure VO I selon l'un quelconque des processus décrits pour VOCl ou VOBr.

Toutefois dans le cas de l'utilisation d'anhydride arsénieux et de mélanges vanadium-iode, nous pensons qu'un tel oxyiodure se forme, concurremment avec un autre dérivé, pour les raisons suivantes :

- il apparait de l'iodure AsI₃ ce qui est conforme à un schéma du type :



- L'observation au microscope du produit de réaction permet d'y reconnaître de petits cristaux roses à côté d'une poudre noire. Les spectres X comportent un ensemble de raies originales que l'on peut effectivement réduire à deux jeux indépendants de par l'observation de leurs variations d'intensité dans le sens d'un renforcement ou d'un affaiblissement en fonction de l'évolution des conditions expérimentales. Or l'un des systèmes de raies est parfaitement indexable par référence à une maille orthorhombique et par isotypie avec VOCl et VOBr .

Bien que nous n'ayons pu isoler l'oxyiodure VO I nous pensons donc pouvoir affirmer sa présence dans le produit de réaction.

Le tableau VIII rend compte du spectre X probable de VO I .

Les paramètres de la maille orthorhombique seraient alors :

$$a = 3,77 \pm 0,01 \text{ \AA} ; b = 3,58 \pm 0,01 \text{ \AA} ; c = 8,92 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

La valeur de ces paramètres est un indice supplémentaire en faveur de la présence de VO I dans les échantillons préparés. En effet les valeurs trouvées pour a et b très voisines de celles de VOCl et VOBr s'accordent bien avec la rigidité des feuilletts métal-oxygène signalée au chapitre précédent. Par ailleurs l'exaltation du paramètre c est en accord avec l'augmentation de taille de l'halogène.

TABLEAU VIII

=====

d_{calc}° Å	$d_{\text{obs.}}^{\circ}$ Å	h k l
8,92	8,93	0 0 1
4,46	4,47	0 0 2
3,47	3,48	1 0 1
2,792	2,805	0 1 2
2,493	2,500	1 1 1
2,287	2,287	0 1 3
1,885	1,881	2 0 0
1,790	1,794	0 2 0
1,736	1,733	2 0 2
1,668	1,672	1 2 0
1,639	1,638	2 1 1
1,597	1,604	0 1 5
1,562	1,570	2 1 2
1,520	1,521	1 2 2
1,420	1,418	1 2 3
1,396	1,401	0 2 4
1,336	1,334	2 1 4
1,298	1,300	2 2 0
1,264	1,267	0 2 5
1,210	1,210	3 0 2

SPECTRE X de VO I

L'impossibilité de séparer la partie rose de la partie noire ne nous a pas permis d'isoler VO I. Par ailleurs l'incertitude sur la nature de la deuxième phase a interdit toute caractérisation chimique indirecte. Cette deuxième phase n'est pas un oxyde ni un halogénure connu de vanadium, ce qui aurait permis des déductions et une atteinte indirecte de VO I soit par analyses soit par voie densitométrique.

CHAPITRE VI

=====

Les THIOHALOGENURES de VANADIUM VS Br et VS II - TENTATIVES D'OBTENTION de VS Cl :a) Essai de transposition des méthodes utilisées pour d'autres éléments :

L'action du chlorure sur le sulfure est maintenant devenue classique pour la préparation d'un thiochlorure MS Cl. Elle a donné de bons résultats notamment pour Al S Cl (9) et Bi S Cl (10). Nous nous devons donc de commencer notre travail par une étude du système $VCl_3 - V_2S_3$.

V_2S_3 est préparé par nos soins par action à $750^\circ C$ d'un courant d'hydrogène sulfuré sec sur l'oxyde V_2O_3 (11).

Nous avons alors étudié de façon systématique le comportement de mélanges $V Cl_3 - V_2S_3$ en diverses proportions à différentes températures progressivement croissantes. Nous n'avons jamais observé la formation d'une nouvelle phase même par chauffage d'échantillons pastillés sous pression.

En remplaçant V_2S_3 par d'autres sulfures, le résultat n'a pas été meilleur : suivant les sulfures mis en oeuvre il n'y a pas réaction ou bien il se forme V_2S_3 . Par exemple en tube scellé de pyrex à $480^\circ C$ on a observé la réaction :



b) Mise en oeuvre de méthodes inédites :

L'échec des tentatives faites en se basant sur les méthodes utilisées avec succès dans le cas de l'aluminium, du bismuth, de l'indium ou de l'antimoine, montre la difficulté de préparation de dérivés M S X pour les éléments de transition et explique le très faible développement de la chimie de ces éléments dans ce domaine alors que cette chimie est si riche par ailleurs.

Il nous a semblé alors possible de sortir du cadre du degré d'oxydation III du vanadium. En effet, puisque cette fois un métal de transition était concerné par la préparation d'un thiohalogénure, les méthodes imposées dans le cas de l'aluminium par exemple par la remarquable stabilité du degré d'oxydation de ce métal, semblaient pouvoir être singulièrement élargies en raison de la multiplicité des degrés d'oxydation du vanadium.

Nous avons ainsi envisagé l'oxydation de $V Cl_2$ par le soufre.

Nous avons préparé $V Cl_2$ par réduction de $V Cl_3$ par l'hydrogène à $650^{\circ}C$.

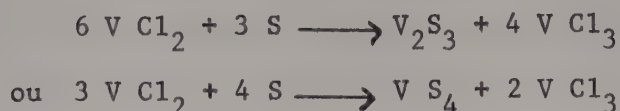
L'action du soufre a été étudiée de façon systématique.

Dans tous les cas on obtient un sulfure de vanadium :

- ce sulfure était V_2S_3 seul au delà de $500^{\circ}C$.
- ce sulfure était VS_4 seul de 200 à $400^{\circ}C$. Il s'agit là d'ailleurs d'une méthode inédite de préparation de VS_4 . Elle nous a donné de magnifiques échantillons monocristallins sous forme d'aiguilles.

- entre 400°C et 500°C les deux sulfures coexistent.

Les réactions suivantes se sont faites :



Toutes les raies des spectres de diffraction X pouvaient être attribuées soit à l'un des sulfures, soit à l'halogénure V Cl_3 .

Il ne nous a donc pas été possible de caractériser un thiochlorure de vanadium. D'autres essais tels que l'action du soufre sur V Cl_3 ou celle de C S_2 sur V Cl_3 se sont également avérés négatifs.

II - OBTENTION de VS Br et VS I :

Toutes les méthodes précédentes ont été transposées en vue de l'obtention d'un thiobromure et d'un thioiodure. Cette fois un résultat positif a été obtenu dans un cas et dans l'autre, par action de soufre, d'une part sur V Br_2 , d'autre part sur V I_2 .

a) obtention de VS Br :

VBr_2 est obtenu par nos soins par réduction de V Br_3 par l'hydrogène à 700°C.

L'action du soufre sur VBr_2 étudiée à des températures progressivement croissantes au delà de 200°C, montre la formation

de sulfure VS_4 , de bromure VBr_3 mais aussi d'un dérivé inédit présentant un spectre original. Ce dérivé est le plus abondant à $300^\circ C$.

Par lavages à la diméthylformamide le bromure VBr_3 peut être éliminé. Les dosages effectués alors confirment la présence de $VS Br$ aux cotés de VS_4 , lequel présente à cette température la composition $VS_{3,56}$ (ceci a été vérifié par expérience séparée et par référence aux données cristallographiques de Pedersen (12) pour cette composition.)

Nous avons trouvé :

Vanadium	: 31,33 %
Soufre	: 32,51 %
brome	: 36,42 %
Total	: 100,26

Ceci correspond à 74,2 % $VS Br$ et 25,8 % $VS_{3,56}$.

Vanadium et brome ont été dosés comme précédemment; le soufre est titré pondéralement sous forme de sulfate de baryum après réalisation d'une fusion alcaline par un mélange d'oxylithe et de carbonates de sodium et de potassium.

Le spectre Debye-Scherrer de $VS Br$ est donné dans le tableau IX.

TABLEAU IX
=====

2 1	I	d [°] _{obs.} Å
22,8	M	7,75
25,2	F	7,02
30,2	tf	5,86
32,6	M	5,43
51,8	f	3,44
55,5	f	3,212
60,9	f	2,933
64,6	f	2,769
68,4	ttf	2,619
70,0	f	2,561
74,9	f	2,399
79,1	tf	2,277
86,1	f	2,099
87,1	f	2,076
91,1	ttf	1,990
98,9	f	1,840
100,5	tf	1,814
106,5	tf	1,720
111,9	tf	1,642
121,7	ttf	1,521
127,5	ttf	1,458
142,8	ttf	1,320

SPECTRE X de VS Br

b) Obtention de VS I :

Les résultats obtenus sont absolument comparables à ceux que nous venons de mentionner pour le dérivé bromé. A 250°C, température la plus favorable, nous obtenons un mélange VS I + VS₄ + iode par réaction entre VI₂ et le soufre.

VI₂ provient de la dismutation de V I₃ que nous avons chauffé à 400°C sous vide pendant une journée :



Les dosages effectués sur les mélanges VS I - V S₄, après sublimation de l'iode, mènent à :

51,9 % de VS I et 48,1 % de V S₄.

A cette température V S₄ est d'ailleurs V S_{4,5}

Nous avons trouvé en effet :

$$\begin{array}{rcl} \% I & = & 31,4 \\ \% S & = & 44,11 \\ \% V & = & \underline{25,38} \\ & & 100,89 \end{array}$$

Le spectre Debye-Scherrer de V S I est rapporté dans le tableau X.

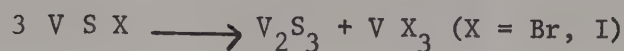
TABLEAU X
=====

2 1	I	d _{obs.} ° A
22,5	tf	7,86
24,2	ttf	7,31
28,1	ttf	6,30
31,7	F	5,59
48,2	tf	3,69
53,8	f	3,31
58,2	ttf	3,066
62,6	M	2,855
68,3	f	2,623
84,5	tf	2,137
90,9	f	1,996
95,0	ttf	1,912
112,0	ttf	1,641
117,0	ttf	1,576

SPECTRE X de VSI

c) Dégradations thermiques :

VS Br et VS I sont très peu stables thermiquement. Ils se décomposent sous vide dès 320° C et 270° C respectivement. Il se forme alors du sulfure V_2S_3 et de l'halogénure V Br₃ ou V I₃:



Le système des thiohalogénures de vanadium nous a donc montré un comportement très différent de celui des oxyhalogénures puisque dans ce cas l'obtention d'un dérivé est d'autant plus facile que l'halogène est plus lourd.

Nous pensons d'ailleurs que l'apparition de V_2S_3 au delà de 400° C lors des tentatives de préparation de VS Cl est sans doute imputable à la décomposition de ce dérivé. La réaction de formation n'interviendrait dans les conditions mises en oeuvre qu'à une température où VS Cl ne serait plus stable.

Le fait qu'un oxyhalogénure soit plus facile à préparer pour un halogène léger et qu'au contraire l'inverse se produise pour les thiohalogénures a été maintes fois observé (6) (13).

On peut penser que la stabilité est dans une certaine mesure fonction du degré de symétrie de la coordinence du cation métallique : le maximum de symétrie est alors à attendre d'une part dans les oxyfluorures $M O F$ et d'autre part dans les thiobromures $M S Br$.

CHAPITRE VII

=====

RECHERCHES STRUCTURALES sur les THIOHALOGENURESV S Br et V S I

Trois types structuraux ont été relevés à ce jour pour des thiohalogénures M S X. Leur reconnaissance systématique est due aux travaux de Flahaut et de ses collaborateurs qui ont réalisé une étude très complète pour les dérivés des Lanthanides (14).

On rencontre ainsi en premier lieu des thiohalogénures à maille orthorhombique, groupe d'espace P_{cab} ; le type en est Ce S I.

Le deuxième type se réfère à une cellule élémentaire monoclinique, groupe spatial $P_{2_1/b}$: le type en est Nd S Br.

Le troisième type enfin est celui de Fe O Cl : maille orthorhombique, groupe d'espace $P_{m m n}$.

Les thiohalogénures, séléniohalogénures et tellurohalogénures d'aluminium (15) se réfèrent à une maille monoclinique.

Nous avons tenté l'indexation des diagrammes de poudre de V S Br et V S I dans les différents types structuraux mentionnés. Cette indexation est impossible dans les types Fe O Cl et Ce S I. Par contre, elle est possible sur la base d'une maille monoclinique avec des paramètres de l'ordre de ceux de Nd S Br.

Nous aurions alors pour les mailles de V S Br et V S I, les paramètres :

$$\begin{array}{l} \text{V S Br} \left\{ \begin{array}{l} a = 8,17 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \\ b = 5,75 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \\ c = 18,53 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \\ \beta = 108^{\circ}28' \pm 15' \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{V S I} \left\{ \begin{array}{l} a = 8,32 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \\ b = 5,60 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \\ c = 19,99 \overset{\circ}{\text{\AA}} \pm 0,01 \\ \beta = 109^{\circ}04' \pm 15' \end{array} \right. \end{array}$$

Les tableaux XI et XII rendent compte des indices de Miller qu'il est possible alors d'affecter aux différentes distances interréticulaires. En l'absence d'un diagramme de monocristal, il n'est cependant pas possible d'affirmer l'isotypie avec Nd S Br bien que cette isotypie soit très probable.

Le fait qu'un oxyhalogénure soit plus facile à préparer pour un halogène léger et qu'au contraire l'inverse se produise pour les thiohalogénures a été maintes fois observé (6) (13). On peut penser que la stabilité est dans une certaine mesure fonction du degré de symétrie de la coordinence du cation métallique : le maximum de symétrie est alors à attendre d'une part dans les oxyfluorures M O F et d'autre part dans les thiobromures M S Br.

TABLEAU XI

=====

$d_{\text{obs.}}^{\circ} \text{ \AA}$	$d_{\text{calc.}}^{\circ} \text{ \AA}$	h k l
7,75	7,75	1 0 0
7,02	7,02	$\bar{1}$ 0 2
5,86	5,86	0 0 3
5,43	5,46	0 1 1
3,46	3,49	0 1 4
3,212	3,213	2 1 0
2,933	2,930	0 0 6
2,769	2,760	$\bar{2}$ 1 5
2,620	2,621	1 2 1
2,561	2,558	$\bar{1}$ 2 3
2,405	{ 2,405	{ $\bar{1}$ 1 7
	{ 2,406	{ 0 2 4
2,271	2,270	2 0 5
2,099	2,102	$\bar{1}$ 2 6
2,067	{ 2,052	{ 0 2 6
	{ 2,052	{ 0 1 8
1,990	1,995	3 1 3
1,840	{ 1,836	{ 1 3 1
	{ 1,836	{ 4 1 0
1,814	1,814	$\bar{1}$ 3 3
1,720	1,718	2 3 0
1,642	1,643	2 3 2
1,517	1,519	1 3 6
1,458	{ 1,456	{ $\bar{2}$ 3 8
	{ 1,457	{ 4 1 5
1,320	{ 1,323	{ 1 4 4
	{ 1,323	{ 3 3 5

SPECTRE X de V S Br

TABLEAU XII

=====

$d_{\text{obs.}}^{\circ} \text{ \AA}$	$d_{\text{calc.}}^{\circ} \text{ \AA}$	h k l
7,86	7,87	1 0 0
7,31	7,34	$\overline{1}$ 0 2
6,30	6,30	0 0 3
5,59	5,60	0 1 0
3,69	3,67	$\overline{2}$ 0 4
	{ 3,32	$\overline{2}$ 0 5
3,31	{ 3,32	$\overline{2}$ 1 1
	{ 3,32	$\overline{1}$ 0 6
3,066	3,070	$\overline{2}$ 1 4
	{ 2,856	$\overline{1}$ 0 7
2,855	{ 2,856	$\overline{2}$ 1 5
2,623	2,623	3 0 0
	{ 2,141	2 0 6
2,137	{ 2,141	$\overline{1}$ 2 6
1,996	1,999	$\overline{1}$ 2 7
	{ 1,908	3 1 4
1,912	{ 1,914	3 2 0
1,641	1,643	3 2 4
1,576	1,575	2 3 3

SPECTRE X de V S I

CONCLUSION

=====

L'étude menée sur les oxyhalogénures de Vanadium nous a permis de préparer l'oxybromure $V O Br$ sous forme d'échantillons monocristallins et de mettre en évidence la formation dans certaines conditions d'un oxyiodure $V O I$.

Les recherches structurales réalisées par diffraction X sur monocristal pour $V O Br$, sur poudres pour $V O Cl$ et $V O I$ confirment l'appartenance de ces dérivés au type d'oxyhalogénures à coordinence métallique octaédrique dissymétrique dont le modèle est $Fe O Cl$. La filiation structurale de $V O Cl$ à $V O Br$ puis $V O I$ traduit une grande rigidité des feuillets métal-oxygène : les paramètres a et b liés à ces feuillets demeurent en effet pratiquement constants. Au contraire le paramètre c subit une exaltation, en accord avec la substitution du chlore par le brome ou du brome par l'iode dans deux couches halogénées.

En vue de la préparation de thiohalogénures $V S X$, les méthodes classiques utilisées dans d'autres cas n'ont donné aucun résultat. Ceci correspond d'ailleurs aux échecs des divers essais tentés à ce jour pour préparer des thiohalogénures de transition.

Seule la mise en oeuvre d'une méthode inédite a permis d'aboutir à un résultat positif : il s'agit de l'oxydation de l'halogénure $M X_2$ par le soufre ou un agent sulfurant. Le procédé s'est avéré positif dans le cas du dérivé bromé et dans celui du dérivé iodé.

V S Br et V S I présentent une maille monoclinique qui témoigne d'une isotypie probable avec Nd S Br.

Ce travail met en lumière une loi très générale : les oxyhalogénures sont d'autant plus stables que l'halogène est plus léger. Au contraire les thiohalogénures sont d'autant plus stables que l'halogène est plus lourd. Nous pensons pouvoir expliquer dans une large mesure ce fait en l'associant à une coordinence plus ou moins symétrique du métal. Dans ces conditions, les oxyfluorures représentent le modèle le plus parfait pour les oxyhalogénures alors que ce sont les oxybromures M S Br qui ont la même particularité.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ZACHARIASEN - Acta cryst. 1951, 4, p. 231-6
- 2 - GOLDSTAUB - Bull. Soc. Franç. minéral. 1935, 58, p. 49
- 3 - A. HARDY et A.M. HARDY - C.R. 1963, 256, p. 3477-79
- 4 - H. SCHAFER et F. WARTENPFUHL - J. Less Common metals, 1961, 3, p. 29-33
- 5 - KATSCHER et HAHN - Naturwiss. 1966, 53, p. 361
- 6 - J. ROUXEL - thèse Bordeaux - 1961
- 7 - M. DANOT - diplôme Nantes - 1966
- 8 - O. RUFF et H. LICKFETT - Ber. dtsch. chem. Ges. 1911, 44, p. 2534
- 9 - J. ROUXEL - C.R. 1960, 250, p. 1859
- 10 - OUVRARD - Ann. chim. phys. 1893, 116, p. 1518
- 11 - BRAUER - Tome II - p. 1115
- 12 - PEDERSEN - Acta chem. Scand. 1959, 13, p. 1050
- 13 - DAGRON - C.R. 1966, 262, p. 1575
- 14 - DAGRON et THEVET - C.R. 1970, 271, p. 677-78
- 15 - P. PALVADEAU - Thèse NANTES - 1967

